

⑫ 公開特許公報(A)

平1-292036

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)11月24日

C 08 G 77/04

NUA

6609-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 アルカリ可溶性オルガノポリシロキサン

⑯ 特 願 昭63-121426

⑰ 出 願 昭63(1988)5月18日

⑱ 発 明 者 白 幡 明 彦 千葉県市原市有秋台西1丁目6番地

⑲ 発 明 者 福 谷 芳 美 千葉県市原市有秋台西1丁目6番地

⑳ 出 願 人 トーレ・シリコン株 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号
式会社

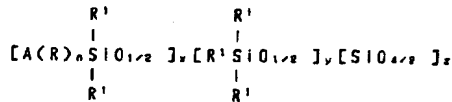
明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ可溶性オルガノポリシロキサン

2. 特許請求の範囲

1 一般式



〔式中、A はヒドロキシフェニル基、R は炭素数1～4のアルキレン基、n は0または1、R¹は炭素数1～4のアルキル基、x、z は正の数であり、y は0または正の数であって、 $0.3 \leq (x+y)/z \leq 4$ かつ $0 \leq y/x \leq 5$ である〕で表され、分子量が500～500,000であるアルカリ可溶性オルガノポリシロキサン。

2 $0.4 \leq (x+y)/z \leq 1.2$ かつ $0 \leq y/x \leq 5$ であり、室温において固体である特許請求の範囲第1項記載のアルカリ可溶性オルガノポリシロキサン。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規なアルカリ可溶性オルガノポリシロキサンに関するものである。

〔従来の技術〕

従来、アルカリ可溶性オルガノポリシロキサンとしては、特開昭61-258347号公報に記載された直鎖状フェノール官能性オルガノポリシロキサン、また特開昭62-96526号公報に記載されたポリオルガノシルセスキオキサンが知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら1分子中に、ヒドロキシフェニル基を有する1官能性トリオルガノシロキサン単位と4官能性シロキサン単位の両方を有するアルカリ可溶性オルガノポリシロキサンは、未だに知られていない。

本発明は、文献未記載の新規なアルカリ可溶性オルガノポリシロキサンを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段とその作用】

上記した目的は、一般式



〔式中、Aはヒドロキシフェニル基、Rは炭素数1～4のアルキレン基、nは0または1、R¹は炭素数1～4のアルキル基、x、zは正の数であり、yは0または正の数であって、 $0.3 \leq (x+y)/z \leq 4$ かつ $0 \leq y/x \leq 5$ である〕で表され、分子量が500～500,000であるアルカリ可溶性オルガノポリシロキサンにより達成される。

これを説明するに、前記した式中、Aはヒドロキシフェニル基であり、これにはオルトヒドロキシフェニル基、メタヒドロキシフェニル基、パラヒドロキシフェニル基、2,3-ジヒドロキシフェニル基、2,4-ジヒドロキシフェニル基、3,4-ジヒドロキシフェニル基、3,5-ジヒドロキシフェニル基が例示される。1分子中の

体となる。

また分子量は500～500,000である。これはこの範囲を外れると合成し難くなるためである。

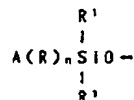
本発明のオルガノポリシロキサンにおける式



で示される4官能性シロキサン単位の結合は、他の式



で示される4官能性シロキサン単位、一般式



〔式中、A、R、R¹およびnは前記と同じ〕で示される1官能性シロキサン単位、一般式



(R¹は前記と同じ)で示される1官能性シロキサン単位のいずれが結合してよい。また、

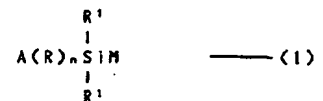
Aは同種であってよく、また2種以上の異種の組み合わせであってよい。Rは炭素数1～4のアルキレン基であり、これには、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、i-プロピレン基、n-ブチレン基、i-ブチレン基が例示される。nは0または1である。

R¹は炭素数1～4のアルキル基であり、これには、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基が例示される。1分子中のR¹は同種であってよく、また2種以上の異種の組み合わせであってよい。

またx、zは正の数であり、yは0または正の数であって、 $0.3 \leq (x+y)/z \leq 4$ かつ $0 \leq y/x \leq 5$ であることが必要である。これは、x、yおよびzがこれらの範囲を外れると、合成し難くなったり、アルカリ可溶性とならないためである。x、yおよびzが、 $0.4 \leq (x+y)/z \leq 1.2$ かつ $0 \leq y/x \leq 5$ を満たす場合には、本発明のオルガノポリシロキサンは室温において固

本発明オルガノポリシロキサンは、製造過程で残存する若干の水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子などを含んでも構わない。

本発明のアルカリ可溶性オルガノポリシロキサンを得るには、一般式



〔式中、A、R、R¹およびnは前記と同じ、Mは加水分解性基〕で示される加水分解性基含有オルガノシランxモル、一般式

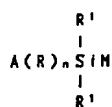


(R¹およびMは前記と同じ)で示される加水分解性基含有オルガノシランyモルおよび一般式



〔式中、Mは前記と同じ〕で示される加水分解性シランzモルを(ただしx、yおよびzは前記と同じ)、共加水分解、縮合反応させるか、

一般式



(式中、A、R、R'およびnは前記と同じ、Hは加水分解性基)で示される加水分解性基含有オルガノシラン中のヒドロキシフェニル基の水酸基をメチル基、エトキシエチル基、イソブチル基のようなアルキル基; アセチル基のようなアシル基; トリメチルシリル基、イソブチルジメチルシリル基のようなトリアルキルシリル基で保護したものを式(1)のオルガノシランに代えて共加水分解、縮合反応させることにより得られる。なおトリアルキルシリル基で保護した場合には、該トリアルキルシリル基が加水分解して、



(R'は前記と同じ)で示される1官能性シロキサン単位として本発明のオルガノポリシロキサン中に取り込まれる。

ノポリシロキサンは、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液のようなアルカリ性水溶液に可溶であり、また炭化水素溶媒、芳香族系炭化水素溶媒、塩素化炭化水素溶媒、アルコール溶媒、エーテル溶媒、アミド溶媒、ケトン溶媒、エステル溶媒、セロソルフ溶媒のような各種有機溶媒に可溶である。したがって、LSI製造時における微細加工に用いるアルカリ現像レジスト材料等への応用が期待できる。

【実施例】

次に本発明を実施例により説明する。実施例中、Meはメチル基を意味する。

参考例1

(1) m-イソプロベニルフェニルトリメチルシリルエーテルの合成

攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコにm-イソプロベニルフェノール134.2g(1.0モル)を投入し、70℃に加熱攪拌しながら、滴下ロートよりヘ

ここで、上記した式中、Hの加水分解性基としては塩素原子、臭素原子のようなハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基のようなアルコキシ基、アセトキシ基のようなアシロキシ基が例示される。

共加水分解時に、他の溶媒を併用してよく、これには、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族系炭化水素溶媒、メタノール、エタノールのようなアルコール溶媒、アセトンのようなケトン溶媒、塩素化炭化水素溶媒などが例示される。共加水分解、縮合反応を促進させるために、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、酢酸のような酸性触媒; 水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア、アミンのようなアルカリ性触媒を併用してよい。

本発明のオルガノポリシロキサンは、1官能性シロキサン単位と、4官能性シロキサン単位のモル比を変えるだけで、分子量、軟化点、ヒドロキシフェニル基の量、アルカリ可溶性の度合等を自由に制御できる。また本発明のオルガ

キサメチルジシラゼン96.8g(0.6モル)を滴下した。同時にアンモニアが発生した。滴下終了後、70℃で約2時間攪拌を続けた後、減圧蒸留して、目的物を202g(0.98モル)を得た。収率は98%であった。なお生成物の物性は、次の通りであり、m-イソプロベニルフェニルトリメチルシリルエーテルであることを確認した。

沸点: 85℃/4 mmHg

NMR δ(ppm):

0.61(s,9H), 2.44(s,3H),

5.21(m,1H), 5.54(m,1H),

6.8~7.8(m,4H)

(2) 1-(クロロジメチルシリル)-2-(m-トリメチルシロキシフェニル)プロパンの合成

攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコに(1)m-イソプロベニルフェニルトリメチルシリルエーテル165g(0.8モル)4-メトキシフェノール0.2g、

および塩化白金酸の 2 重量% イソプロパノール溶液を白金量換算として 100 ppm 加え、50～60℃で加熱攪拌しながら、滴下ロートよりジメチルクロロシラン 83.5 g (0.88 モル) を 5 時間かけて滴下した。反応終了後、減圧蒸留して目的物を 202 g (0.67 モル) 得た。収率は 84% であった。なお生成物の物性は次の通りであった。

沸点: 115℃/2 mmHg

NMR δ (ppm):

0.25 (s, 3H), 0.27 (s, 3H),
0.61 (s, 9H), 1.1～1.5 (m, 5H),
2.8～3.2 (m, 1H), 6.5～7.3
(m, 4H)

実施例 1

攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコに参考例 1 (2) で得られた 1-(クロロジメチルシリル)-2-(m-トリメチルシロキシフェニル)プロパン 120.4 g (0.4 モル)、テトラエトキシシラン 208

(式中、g : m : n = 0.4 : 0.4 : 1) で示されるオルガノポリシロキサンが得られたことを確認した。

分子量 (GPC, クロロホルム溶液, 標準ポリエスチレン換算):

\overline{M}_w (重量平均分子量) = 1.3×10^3

\overline{M}_n (数平均分子量) = 1.1×10^3

軟化点: 80～85℃

$^1\text{H NMR}$ δ (ppm):

- 0.4～0.4 (br, 15H), 0.7～
1.4 (br, 6H), 2.5～3.1 (br, 6H),
6.2～7.2 (br, 4H)

$^{29}\text{Si NMR}$ δ (ppm):

- 115～-103 (br, 0.93Si),
- 103～-98 (br, 0.07Si),
9～16 (br, 0.93Si)

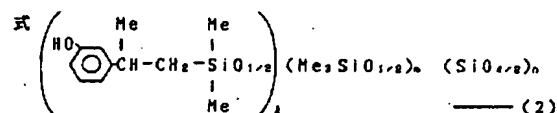
$^{13}\text{C NMR}$ δ (ppm):

1 (s, 4.5C), 25 (s, 1C), 28
(s, 1C), 36 (s, 1C), 114 (s, 1C),
119 (m, 2C), 129 (s, 1C),

.3 g (1.0 モル)、トルエン 100 g を加え、70℃で加熱攪拌しながら、水 60 g、過塩酸 40 g、エタノール 20 g の混合物を約 1 時間かけて滴下した。

滴下終了後、75℃で 4 時間還流を続けた。水 250 g を加え、静置すると 2 層に分離し、下層がポリマー層なので分取し、上層をトルエン 200 g により抽出した。トルエン層とポリマー層を合わせ、水分定量器を装着したフラスコに戻し、共沸によって水とエタノールを留出させ、さらに水酸化カリウム 0.10 g を加えて、4 時間脱水を続け、残存シラノールを縮合させた。冷却後、トリメチルクロロシランを加えて水酸化カリウムを中和し、ろ過、濃縮して本発明のオルガノポリシロキサン 147 g を得た。収率は 85% であった。

なお、生成物の物性は、次の通りであり、



149～157 (m, 2C)

IR ν (cm⁻¹):

3450 (br), 2970, 2900,
1600, 1490, 1450, 1250,
1080 (br), 840, 760, 700

同様に、参考例 1 (2) で得られた 1-(クロロジメチルシリル)-2-(m-トリメチルシロキシフェニル)プロパン、テトラエトキシシランおよびトリメチルクロロシランを第 1 表に示す通りの比率で仕込み、本発明のオルガノポリシロキサン重合体を得た。なお生成物の物性を併せて第 1 表に示した。

第 1 表

仕込みmol比 1-(クロロジメチルシリル)-2-(m-トリメチルシロキシフェニル)プロパン : テトラエトキシシラン : トリメチルクロロシラン	\overline{M}_w	軟化点 [℃]	式(2)中の 1 : m : n
0.40 : 0 : 1	1.3×10^3	80～85	0.4:0.4:1
0.35 : 0 : 1	3.4×10^3	190～200	0.35:0.35:1
0.30 : 0.20 : 1	1.2×10^3	75～80	0.3:0.5:1

得られた生成物はいずれもメタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミル、ヘキサン、四塩化炭素などの有機溶媒に溶解し、また、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液にも溶解した。

参考例 2

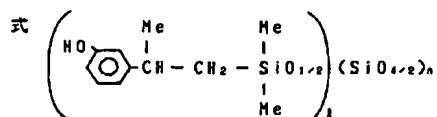
(1) m-アセトキシイソプロベニルベンゼンの合成

攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコにm-イソプロベニルフェノール 250 g (1.86 モル) およびピリジン 15 ml (0.19 モル) を加え、水浴冷却しながら攪拌し、無水酢酸 200 ml (2.12 モル) を滴下した。その後エーテルで希釈し、中性になるまで水洗した後、乾燥、蒸留して、目的物を 310 g (1.76 モル) 得た。収率は 94 % であった。なお生成物の物性は、以下の通りであった。

0.14 (s, 6H), 1.16 (s, 2H),
1.26 (s, 3H), 2.12 (s, 3H),
2.65 ~ 3.30 (m, 1H),
6.55 ~ 7.30 (m, 4H)

実施例 2

攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコに、参考例 2 (2) で得られた 1-(クロロジメチルシリル)-2-(m-アセトキシフェニル)プロパン 67.7 g (0.25 モル)、テトラエトキシシラン 104.2 g (0.5 モル) およびトルエン 50 g を加え、70 °C で加熱攪拌しながら、水 30 g、濃塩酸 20 g、エタノール 10 g の混合物を約 1 時間かけて滴下した。実施例 1 と同様の操作により、分離、脱水、縮合させて本発明のオルガノポリシロキサン 77.5 g を得た。収率は 96 % であった。なお、生成物の物性は以下の通りであり、



沸点: 100 °C / 4 mmHg

NMR δ (ppm):

1.97 (s, 3H), 2.00 (s, 3H),
4.90 (m, 1H), 5.19 (m, 1H),
6.65 ~ 7.15 (m, 4H)

(2) 1-(クロロジメチルシリル)-2-(m-アセトキシフェニル)プロパンの合成

攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコに、参考例 2 (1) で得られた m-アセトキシイソプロベニルベンゼン 100 g (0.57 モル)、塩化白金酸の 2 重量% イソプロパノール溶液を白金量換算で約 100 ppm および 4-メトキシフェノール 0.2 g を加え 80 °C で加熱攪拌しながら、滴下ロートよりジメチルクロロシラン 70 g (0.74 モル) を滴下した。反応終了後、減圧蒸留して目的物を 115 g (0.42 モル) 得た。収率は 75 % であった。なお、生成物の物性は次の通りであった。

沸点: 113 °C / 2 mmHg

NMR δ (ppm):

(式中、g : n = 0.5 : 1)

で示されるオルガノポリシロキサンが得られたことを確認した。

軟化点: 150 ~ 160 °C

¹H NMR δ (ppm):

-1.0 ~ 0.0 (br, 8H), 0.0 ~
1.2 (br, 5H), 2.0 ~ 2.9 (br, 1H),
5.9 ~ 6.8 (br, 4H)

²⁹Si NMR δ (ppm):

-115 ~ -105 (br, 0.90Si),
-105 ~ -95 (br, 0.10Si),
10 ~ 20 (br, 0.59Si)

分子量: $\overline{M}_w = 5.6 \times 10^3$

$\overline{M}_n = 3.2 \times 10^3$

得られた生成物は、メタノール、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミルには溶解したが、ヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、トルエン等には難溶であった。また水酸化ナトリウム水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液

水溶液には溶解した。

参考例3

1-(クロロジメチルシリル)-2-(p-tert-ブトキシフェニル)エタンの合成

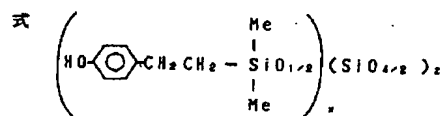
攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコに、p-tert-ブトキシステレン178.3g(1モル)、4-メトキシフェノール0.2gおよび塩化白金酸の2重量%イソプロパノール溶液を白金量換算で約100ppm加え、50~60℃で加熱攪拌しながら滴下ロートよりジメチルクロロシラン104g(1.1モル)を5時間かけて滴下した。反応終了後、減圧蒸留して目的物を203g(0.75モル)得た。収率は75%であった。なお、生成物の物性は次の通りであった。

沸点: 110℃/0.3mmHg

NMR δ(ppm):

0.15(s,8H), 0.93~1.43
(m,2H), 1.27(s,9H), 2.25~
2.83(m,2H), 6.7~7.3(m,4H)

タノール、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトンには溶解したが、ヘキサン、四塩化炭素、トルエン等には難溶であった。また水酸化ナトリウム水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液には溶解した。なお、生成物の物性は以下の通りであり、



(式中、x : z = 0.7 : 1)

軟化点: 90~100℃

分子量: $\bar{M}_w = 2.0 \times 10^3$

$\bar{M}_n = 1.7 \times 10^3$

¹H NMR δ(ppm):

-0.5~0.5(br,6H),
0.5~1.3(br,2H), 2.3~3.0
(br,2H), 6.5~7.4(br,4H)

²⁹Si NMR δ(ppm):

-115~-105(br,0.875i),

実施例3

攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコに、参考例3で得られた1-(クロロジメチルシリル)-2-(p-tert-ブトキシフェニル)エタン95g(0.35モル)、テトラエトキシシラン104.2g(0.5モル)およびトルエン50gを加え70℃で加熱攪拌しながら、水30g、塩酸30gの混合物を約2時間かけて滴下した。滴下終了後、約75℃で4時間還流を続けた。水100gを加え、静置すると2層に分離し、下層(ポリマー層)を分取した。分取したポリマー層にトルエン100gを加え水分定量受器を備えたフラスコに入れて、共沸によって水とエタノールを流出させ、さらに水酸化カリウム0.10gを加えて4時間脱水を続け、残存シラノールを縮合させた。室温まで冷却後、トリメチルクロロシランを加えて中和し、ろ過、濃縮して、本発明のオルガノポリシロキサン82gを得た。収率は86%であった。得られた生成物は、メ

-105~-95(br,0.135i),

10~20(br,0.755i)

参考例4

p-メトキシフェニルジメチルクロロシランの合成

攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコを乾燥、窒素置換し、マグネシウム粉末23.3g(1.0モル)、ジメチルジクロロシラン129.1g(1.0モル)およびテトラヒドロフラン200mlを加え、ヨウ素少量を加えてマグネシウムを活性化させた。フラスコを10℃以下に冷却しながら、滴下ロートから、p-クロロアニソール142.6g(1.0モル)およびテトラヒドロフラン300mlの混合物を攪拌しながら5時間かけて滴下した。2時間加熱還流して熟成させた後、沈澱を吸引ろ過によって除き、ろ液を蒸留して生成物を122g(0.61モル)得た。収率は61%であった。なお、生成物の物性は次の通りであった。

沸点: 100~104℃/3mmHg

NMR δ (ppm): 0.70 (s, 6H), 3.75
(s, 3H), 6.8 ~ 7.5 (m, 4H)

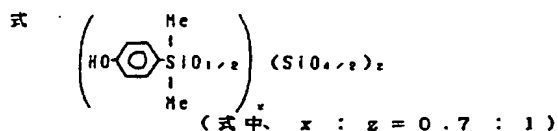
実施例 4

攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコに、参考例4で得られたp-メトキシフェニルジメチルクロシラン70.3g (0.35モル)、テトラエトキシシラン104.2g (0.5モル) およびトルエン50gを加え、実施例3と同様に加水分解、分液、脱水、縮合してフェノールがメチル基によって保護されたポリマーを80g得た。収率は88%であった。脱保護するため、置換したフラスコに得られたポリマーをクロロホルムに溶かして加え、メトキシ基に対して1.5当量のヨードトリメチルシランを加えて、室温で3時間攪拌した。その後メタノールを加えさらに2時間攪拌し、亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液およびイオン交換水の順で洗い、乾燥、ろ過、濃縮して、本発明のオルガノポリシロキサンを得た。生成物の物性は以

び4官能性シロキサン単位の両方を一分子中に有する新規なアルカリ可溶性オルガノポリシロキサンが提供される。

特許出願人 トーレ・シリコーン株式会社

下の通りであり、



で示されるオルガノポリシロキサンが得られたことを確認した。

軟化点: 95 ~ 105℃

分子量: $\bar{M}_w = 2.0 \times 10^4$

$\bar{M}_n = 1.7 \times 10^4$

$^1\text{H NMR } \delta$ (ppm):

0.4 ~ 1.0 (br, 6H), 6.7 ~ 7.5
(br, 4H)

$^{29}\text{Si NMR } \delta$ (ppm):

-115 ~ -105 (br, 0.85Si),
-105 ~ -95 (br, 0.15Si),
-10 ~ 5 (br, 0.72Si)

【発明の効果】

本発明によれば、ヒドロキシフェニル基を有する1官能性トリオルガノシロキサン単位およ